

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 AVR. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIÈGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 09 MAI 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 09 MAI 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B0520FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Aquo-oxo chlorure de titane, procédé pour sa préparation.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique et technique	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75 016 PARIS	
	Pays	FR	
Nationalité		FR	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

9 MAI 2009 Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES
DATE **75 INPI PARIS**
LIEU **0305619**

N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
Nom	
Prénom	
Cabinet ou Société	Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue 109, boulevard Haussmann
	Code postal et ville 75 008 PARIS
	Pays FR
N° de téléphone (facultatif)	01.53.30.26.30.
N° de télécopie (facultatif)	01.53.30.26.39.
Adresse électronique (facultatif)	sueur@cabinet-sueur.fr
7 INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé	<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)	Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint	<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe	<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

La présente invention concerne un aquo-oxo chlorure de titane, un procédé pour sa préparation, ainsi que diverses applications.

La photocatalyse hétérogène à l'aide de dioxyde de titane sur support est une technique d'oxydation avancée qui trouve des applications notamment dans la dépollution de l'eau et de l'air. Elle repose sur la transformation de molécules à la surface du dioxyde de titane sous l'action d'un rayonnement UV et en présence d'oxygène et d'eau, qui peut conduire à une dégradation totale en éléments simples tels CO_2 , H_2O , NO_3^- . L'efficacité du photocatalyseur dépend de ses propriétés physico-chimiques, sa forme allotropique, sa surface spécifique ou son acidité de surface. L'utilisation du photocatalyseur déposé sur un support permet d'éviter les étapes de filtration pour récupérer le photocatalyseur dans le cas de la dépollution de l'eau ou pour optimiser le contact entre les effluents pollués et le photocatalyseur dans le cas de la dépollution de l'air. Les supports utilisés pour les catalyseurs sont variés. On peut citer les oxydes (par exemple SiO_2 ou Al_2O_3) pulvérulents, fibreux ou massifs, les celluloses fibreuses (papiers), les polymères synthétiques et le verre. Une couche de TiO_2 peut être déposée sur un support par un procédé sol-gel, dans lequel on utilise directement une poudre de dioxyde de titane mise en suspension, ou un précurseur tel que le tétrachlorure de titane ou un alcoxyde de titane qui se transforme en dioxyde de titane après un traitement thermique. Selon la source de dioxyde de titane, le dépôt peut être effectué par la technique de trempage-retrait (dip-coating), par pulvérisation (spray-coating) ou par dépôt en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition). L'adhérence de l'oxyde de titane pulvérulent au support est obtenue par l'emploi d'alcoxydes de silicium et/ou de titane sous forme polymérique.

Les films de TiO_2 déposés par voie sol-gel présentent des inconvénients majeurs vis-à-vis de l'abrasion et/ou de la résistance à la corrosion des couches. Ils sont difficiles à obtenir sous forme de revêtements épais ($>1 \mu\text{m}$) sans craquelure. Les films sont généralement assez fragiles et

ils ont une faible résistance à l'abrasion. En outre, il existe généralement un effet opposé entre l'adhérence du TiO_2 au support et l'activité photocatalytique spécifique du TiO_2 . Des températures relativement élevées sont nécessaires pour obtenir TiO_2 et atteindre de bonnes propriétés ($T = 350, 450^\circ\text{C}$), mais dans cette gamme de température, on observe une diffusion des ions Na^+ contenus dans le verre utilisé comme substrat vers la couche de TiO_2 . Cette diffusion est néfaste pour l'activité photocatalytique, car les ions Na^+ favorisent la recombinaison des paires électron-trou, et il est donc nécessaire d'interposer une couche barrière, ce qui introduit un surcoût.

Reichmann, et al., [Acta Cryst. (1987), C43, 1681-1683] ont identifié, dans le produit formé par la réaction spontanée de TiCl_4 avec l'humidité de l'air, un composé dont la formule déduite de l'analyse élémentaire est $\text{TiCl}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cet oxychlorure se présente sous forme d'agglomérats. De petits cristaux irréguliers ont été isolés du centre des agglomérats et soumis à diverses analyses. La stœchiométrie de ces cristaux correspond à $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et la structure consiste en un octamère de titane cubique. Les paramètres de la maille monoclinique sont les suivants : $a = 20,306(2) \text{ \AA}$, $b = 11,717(2) \text{ \AA}$, $c = 25,398(2) \text{ \AA}$, $\beta = 117,201(6)^\circ$, et le groupe de symétrie C2/c . Cependant, la présence de nombreuses molécules d'eau dont les facteurs d'occupation ne sont pas des nombres entiers traduit une distribution de composition et/ou un désordre associé à une mauvaise qualité des cristallites.

Les interactions entre surfaces et les propriétés des interfaces pouvant conditionner les performances des matériaux, le but de la présente invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'un précurseur d'oxyde de titane adapté à la fabrication des dispositifs dans lesquels l'oxyde de titane est sous forme de film sur un substrat, notamment pour la photocatalyse ou pour l'élaboration d'éléments semi-conducteurs.

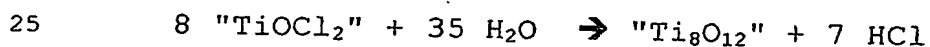
C'est pourquoi la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane,

l'aquo-oxo chlorure de titane obtenu, ainsi que ses applications.

Le procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane selon l'invention consiste à hydrolyser TiOCl_2 soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est maintenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin A_2CO_3 , pour obtenir un aquo-oxo chlorure de titane, désigné ci-après par " Ti_8O_{12} ".

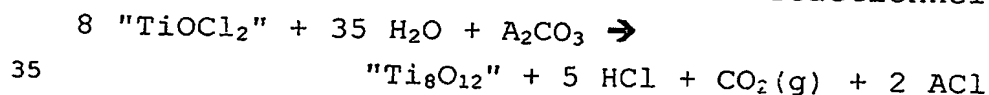
Le composé TiOCl_2 étant très hygroscopique, il est utilisé en solution dans une solution aqueuse concentrée en acide chlorhydrique, c'est-à-dire sous forme d'une solution aqueuse $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$. La concentration en HCl de la solution est avantageusement d'environ 2 M. La concentration en TiOCl_2 dans cette solution est de préférence entre 4 M et 5,5 M. Des solutions commerciales de TiOCl_2 4,3 M ou 5 M dans une solution concentrée de HCl sont disponibles. Le composé $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ est désigné ci-après par " TiOCl_2 ".

Pour hydrolyser le composé " TiOCl_2 " par maintien dans une atmosphère ayant un taux d'humidité de 50 à 60%, il est particulièrement intéressant de placer une solution de " TiOCl_2 " à température ambiante au dessus d'un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ dans des quantités respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre de 50 à 60% et de laisser en contact pendant environ 5 semaines. La conversion se fait selon le schéma réactionnel suivant :



L'acide sulfurique présent dans le milieu réactionnel permet d'éliminer HCl qui se forme.

Lorsque l'hydrolyse est effectuée par un carbonate, on met en présence à température ambiante une solution de " TiOCl_2 " et un carbonate alcalin A_2CO_3 dans des quantités respectives telles que le rapport $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0,5$, de préférence $4 \pm 0,1$, et on laisse en contact pendant 48 à 72 heures. La conversion se fait selon le schéma réactionnel suivant :



Le composé " Ti_8O_{12} " est obtenu sous forme de cristaux par le procédé de l'invention. Il a la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, qui correspond à

la formule $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de l'aquo-oxo chlorure de titane, désigné ci-après par " Ti_8O_{12} ".

Ledit composé a une structure monoclinique. Les paramètres de la maille monoclinique sont les suivants : $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$, $b = 11,718(7) \text{ \AA}$, $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$, $\beta = 111,136(7)^\circ$, et le groupe de symétrie est Cc.

Le composé " Ti_8O_{12} " est soluble dans les solvants polaires, tels que par exemple l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc. Il peut être conservé sous forme " Ti_8O_{12} " dans ces solutions en maintenant le pH à une valeur inférieure à 2, ce qui stabilise le cation $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$.

Des particules monodisperses de " Ti_8O_{12} " dans un solvant polaire peuvent être obtenues en 24 heures en ajustant la force ionique de la solution à une valeur comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} en Cl^- . Un exemple de réalisation consiste à introduire dans un solvant polaire, une quantité de " Ti_8O_{12} " telle que la concentration en titane $[\text{Ti}]$ soit par exemple 0,1 M, et une quantité de chlorure de métal alcalin telle que la concentration en chlorure $[\text{Cl}^-]$ soit comprise entre 10^{-2} M et 10^{-3} M. Dans ces solutions, l'addition d'ions chlorure favorise la dissociation des cristaux de " Ti_8O_{12} " et la dispersion des clusters dans le solvant polaire, du fait que les ions Cl^- entourent le polycation $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$.

~~Les solutions ainsi obtenues peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces formées de cristaux sur un~~
substrat. Le dépôt peut être effectué par les techniques de trempage-retrait, de pulvérisation ou de dépôt en phase vapeur pour tous les types de substrat, par exemple un substrat de verre, ou par électrodéposition lorsque le substrat est un métallique. Les couches ainsi obtenues ont une excellente adhérence aux supports basiques en raison de l'interaction chimique acido-basique entre le polycation chargé positivement $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{8+}$ et le support basique, par exemple le verre.

Les solutions de " Ti_8O_{12} " peuvent en outre être utilisées pour la préparation in situ à température ambiante des formes habituelles de TiO_2 , mais aussi de nouvelles variétés dont la dimensionnalité des réseaux et la taille des parti-

cules sont contrôlées. Par un contrôle précis du pH et le choix du solvant de la solution contenant le composé "Ti₈O₁₂", d'autres formes polycondensées (1D, 2D, 3D) d'oxyde de titane peuvent être préparées. Ainsi que mentionné précédemment, le maintien d'une solution de "Ti₈O₁₂" dans un solvant polaire à un pH < 2 conserve "Ti₈O₁₂" sous forme de l'aquo-oxo chlorure de titane du fait que le polycation [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]⁸⁺ est stabilisé. Dans une solution de "Ti₈O₁₂" portée à un pH entre 2 et 3, l'aquo-oxo chlorure de titane subit un début d'hydrolyse et forme un polymère. Lorsque le pH de la solution est entre 4 et 6, c'est-à-dire lorsque la solution tend vers le point de charge nulle, l'aquo-oxo chlorure de titane est hydrolysé pour former des solides 3D. Les particules les plus chargées sont les plus stables et la cinétique de polycondensation est d'autant plus rapide que l'on s'approche du point de charge nulle. Pour ralentir la cinétique, on utilise des solvants dont les constantes diélectriques sont plus faibles ($\epsilon_{H_2O} = 78,5$; $\epsilon_{Ethanol} = 24,3$). Le pH d'une solution alcoolique peut être diminué par exemple par addition d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH).

Le produit "Ti₈O₁₂" obtenu par le procédé proposé est utile notamment comme élément semi-conducteur d'une cellule photovoltaïque. Un autre objet de la présente invention est constitué par une cellule photovoltaïque dans laquelle l'élément semi-conducteur est constitué par un aquo-oxo chlorure de titane selon la présente invention.

Le produit selon l'invention est en outre utile comme photocatalyseur dans les traitements de purification de l'air ou de l'eau. L'invention a donc pour autre objet un procédé de purification photocatalytique de l'air dans lequel le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon la présente invention sur support, et un procédé de purification photocatalytique d'effluents aqueux dans lequel le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'invention sur support. Pour cette application, il est particulièrement préféré d'utiliser des solutions monodisperses dans lesquelles le diamètre des particules est voisin de 2 nm,

(OD), ce qui augmente de façon considérable la surface spécifique.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples donnés ci-après, auxquels elle n'est cependant
5 pas limitée.

Les supports utilisés pour les dépôts de couches de "Ti₈O₁₂" sont des plaques de verre nettoyées au préalable à l'aide d'une solution de RBS diluée à 2% dans l'eau pure. La solution de RBS, commercialisée par la société Saint Gobain,
10 est une solution alcaline contenant des éléments tensio-actifs anioniques, des phosphates, des hydrates et des agents chlorés.

Exemple 1

Préparation de "Ti₈O₁₂"

15 On a placé à température ambiante, quelques millilitres d'une solution aqueuse de TiOCl₂•yHCl (5,5 M) dans un dessiccateur contenant 500 ml d'un mélange H₂SO₄/H₂O afin de contrôler l'humidité relative. Après plusieurs jours, des cristaux transparents se sont formés. Les cristaux obtenus
20 sont conservés dans des récipients étanches pour éviter toute dégradation.

L'analyse chimique a donné la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%. Elle correspond à la formulation [Ti₈O₁₂(H₂O)₂₄]Cl₈•HCl•7H₂O de l'aquo-oxo
25 chlorure de titane.

Exemple 2

Préparation de "Ti₈O₁₂"

On a ajouté du carbonate de sodium à une solution aqueuse 5,5 M de TiOCl₂•yHCl dans des proportions telles que
30 le rapport molaire Ti/Ca soit égal à 4, puis on a introduit le mélange dans une boîte de Pétri placée à température ambiante. On a constaté la formation de cristaux transparents après 48 heures. Les cristaux ont été récupérés comme dans l'exemple 1, puis conservés dans un récipient étanche.

Exemple 3

Préparation d'une solution de "Ti₈O₁₂"

On a préparé une solution aqueuse de "Ti₈O₁₂" dont la concentration en titane [Ti] est de 0,1 M, en introduisant 1,8172 g de "Ti₈O₁₂" préparé selon le mode opératoire de l'exemple 1 dans 100 ml d'eau ultrapure. Une fraction de la solution obtenue a été diluée dix fois, pour obtenir une solution dans laquelle la concentration en titane est de 0,01 M.

Afin de tester l'influence de la force ionique sur la taille des particules de "Ti₈O₁₂" en solution, des quantités variables de KCl pulvérulent ont été ajoutées. Ces quantités correspondent à l'obtention de solutions dont la concentration en KCl, notée [Cl⁻], est respectivement 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ et 10⁻⁴ M. Les diamètres hydrodynamiques des particules ont été mesurés par spectroscopie de corrélation de photons à l'aide d'un équipement Beckman-Coulter N4 plus. Des solutions polydisperses dans lesquelles les tailles de particules sont distribuées dans plusieurs classes sont obtenues pour [Ti] = 0,1 M, et [Cl⁻] = 10⁻¹ ou 10⁻⁴ M. Des solutions monodisperses sont obtenues pour [Ti] = 0,1 M, et [Cl⁻] = 10⁻² ou 10⁻³ M. Les diamètres hydrodynamiques pour les solutions monodisperses sont indiqués sur la figure 1. Le diamètre hydrodynamique D (en nm) est indiqué en abscisse. Le pourcentage massique P est représenté en ordonnée et les valeurs correspondantes sont indiquées sur les lignes "S 1" et "S 2". La ligne S1 correspond à une concentration en KCl de 10⁻² M et la ligne S2 correspond à une concentration en KCl de 10⁻³ M. Il apparaît que les diamètres sont centrés autour de 2,2 nm. Cette valeur est proche de celle déterminée à partir des données cristallographiques et correspond à un cluster de "Ti₈O₁₂" entouré d'atomes de chlore et de molécules d'eau tel que représenté sur la figure 2.

Exemple 4

35 Réalisation de dépôts de "Ti₈O₁₂" par trempage-retrait sur verre

On a préparé dans un bécher une solution alcoolique de "Ti₈O₁₂" dont la concentration en titane est de 0,35 M, en

introduisant 3,8161 g de " Ti_8O_{12} " dans 60 ml d'éthanol anhydre. Le bécher contenant la solution est placé sur un support dont la hauteur est ajustable. Une plaque de verre du type "lame porte-objet de microscope" fixée à l'aide d'une
 5 pince est maintenue verticalement au-dessus du bécher. Le dépôt est réalisé par la technique dite "du trempage retrait" ou "dip coating" qui consiste à tremper la plaque de verre dans la solution, puis à la retirer à vitesse constante. Après trempage, la plaque est séchée à l'air pendant
 10 environ 5 min. Cette opération est répétée 5 fois. La plaque est ensuite placée dans un four dans lequel elle subit un traitement thermique consistant à faire monter la température en 2 h jusqu'à 300°C , à maintenir cette température pendant 4 h, puis à laisser refroidir jusqu'à 20°C en 4 h.

15 Le dépôt obtenu sur la plaque de verre se présente sous forme d'une couche homogène et transparente dont l'épaisseur, déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB), est de 100 nm. La figure 3 représente l'image MEB d'une coupe transversale du dépôt. Le diagramme de diffraction X du dépôt, représenté sur la figure 4 présente deux
 20 larges massifs situés autour de $12,7^\circ$ et $23,7^\circ$ qui correspondent aux distances inter-réticulaires de " Ti_8O_{12} " amorphe et deux pics étroits à $16,1^\circ$ et $31,8^\circ$ attribuables à une phase cristallisée non identifiée. Compte tenu des hauteurs
 25 ~~respectives des pics, la phase " Ti_8O_{12} " peut être considérée~~
 comme majoritaire. Les distances inter-réticulaires de cette phase non identifiée, calculées à partir des angles en $2\theta = 16,1^\circ$ et $31,8^\circ$ par la relation $2d\sin\theta = n\lambda$, avec $\lambda = 1,5418$ (Anticathode de cuivre), sont respectivement de $5,47 \text{ \AA}$ et de
 30 $2,82 \text{ \AA}$.

Exemple 5

Réalisation de dépôts de " Ti_8O_{12} " par trempage-retrait sur verre

On a préparé une solution alcoolique de " Ti_8O_{12} " dont la
 35 concentration en titane est de 0,1 M, en introduisant 1,8172 g de " Ti_8O_{12} " dans 100 ml d'éthanol anhydre. Les dépôts sont réalisés selon la méthode dite du "trempage-retrait" décrite dans l'exemple 4. Après chaque dépôt, la

plaque de verre est séchée par un étuvage à 75°C. 5 dépôts ont ainsi été réalisés sur chaque plaque. Afin de tester l'influence d'un traitement thermique sur la structure des dépôts, les plaques de verre ont subi les programmes de température suivants :

Echantillon N°	Traitement thermique		
	Température °C	Vitesse de montée (°C/min)	Durée (heure)
1	75	étuve	1h 30
2	75	2	3
	155	2	4
3	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
4	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
	255	2	4
5	75	2	4
	155	2	4
	200	2	4
	255	2	4
	420	2	4

Le dépôt obtenu sur la plaque de verre a une épaisseur, déterminée par MEB, de 200-250 nm. Sur la figure 5, qui représente l'image MEB d'une coupe transversale du dépôt correspondant à l'échantillon n° 3, la zone claire sensible-
10 ment verticale au milieu de la figure représente un gel de "Ti₈O₁₂", et la zone sombre à la droite de la figure représente le substrat de verre. Les diagrammes de diffraction de RX sont représentés sur la figure 6. Les courbes correspon-
15 dent dans l'ordre aux traitements thermiques n° 1, n° 2, n° 3, n° 4 et n° 5, à partir du bas. Les diagrammes montrent les massifs situés autour de 12,7° et 23,7° qui correspondent aux distances inter-réticulaires de "Ti₈O₁₂", ainsi que les raies situées autour de 31,8° (pour les échantillons n°

2 et n° 3) et autour de $16,1^\circ$ qui correspondent aux distances interréticulaires de $5,47 \text{ \AA}$ et de $2,82 \text{ \AA}$ caractéristiques de la phase inconnue obtenue également dans l'exemple 4.

5

Exemple 6

Réalisation de dépôts de " Ti_8O_{12} " sur verre par spin coating

Dans un bécher contenant des cristaux de " Ti_8O_{12} " dissous dans 5 ml d'éthanol, on ajoute, goutte à goutte, à l'aide d'une burette, une solution alcoolique d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) dans le rapport molaire, $R = \text{Ti/TMAOH}$, tel que : $1,5 \leq R \leq 3$. Bien que l'addition de TMAOH soit interrompue avant l'apparition du précipité de dioxyde de titane TiO_2 , la solution limpide évolue au cours du temps jusqu'à devenir visqueuse. Aussi, une partie du

15 mélange en solution est déposée rapidement sur le verre par spin-coating". La répartition des dépôts par "spin-coating" se fait par rotation d'un faible volume de solution sur le verre, à vitesse, accélération et durée de rotation contrôlées.

20

Pour observer l'influence de R sur la taille des grains lors des dépôts sur verre par "spin coating", différentes solutions ont été utilisées. Les quantités de composés utilisées sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

" Ti_8O_{12} " (g)	TMAOH (g)	$R = \text{Ti/TMAOH}$
0,500	0,3428	1,5
0,500	0,2493	2
0,500	0,1558	3

La photographie MEB, présentée sur partie de gauche de

25 la figure 7, illustre la taille des particules obtenue pour $R = 1,5$. L'histogramme de répartition de la surface des grains, sur lequel l'aire A en nm est en abscisse, est représenté sur la partie de droite de la figure 7. On observe une très bonne homogénéité de la dispersion des particules

30 conduisant à un taux de recouvrement de 8%, avec une surface moyenne de particule de l'ordre de 300 nm^2 , soit un diamètre d'environ 17 nm. La taille des particules diminue lorsque le

rapport Ti/TMAOH augmente, c'est-à-dire lorsque le pH de la solution alcoolique diminue. La réalisation de dépôts sur verre par "spin coating", pour des rapports Ti/TMAOH variables en milieu alcoolique, permet d'obtenir des particules monodisperses fortement adhérentes au support et dont les diamètres peuvent varier de 100 nm à 3 nm.

Exemple 7

Electrodéposition de "Ti₈O₁₂" sur un support métallique

On a préparé une solution alcoolique de "Ti₈O₁₂" dont la concentration en titane est de 0,04 M, en introduisant 0,7269 g de "Ti₈O₁₂" dans 100 ml de méthanol anhydre. Une électrode, constituée par une membrane de type "glass fritt" Whatman de diamètre 25 mm (diamètre de pore 20 nm) recouverte d'une fine pellicule d'or par évaporation sous vide, a ensuite été polarisée à -0,5 V par rapport à une électrode de référence au calomel, pendant une heure. La quantité de courant passée correspond à 1300 Coulomb. L'analyse EDX au Microscope Electronique à Balayage (MEB) révèle un rapport proche Ti/Cl = 4 soit 80% en titane. L'image MEB représentée sur la figure 8 indiquent un dépôt relativement uniforme constitué d'un agglomérat de grains de diamètre 10 nm délimitant des pores d'environ 10 nm à 20 nm de diamètre. Compte tenu du rapport Ti/Cl = 4, 75% du titane est sous forme de TiO₂, le reste étant sous forme de "Ti₈O₁₂".

Exemple 8

On a préparé une solution alcoolique de "Ti₈O₁₂" dont la concentration en titane est de 0,01 M, en introduisant 0,1817 g de "Ti₈O₁₂" dans 100 ml de méthanol anhydre. Une électrode, constituée par une membrane de type "glass fritt" Whatman de diamètre 25 mm (diamètre de pore 20 nm) recouverte d'une fine pellicule d'or par évaporation sous vide, a ensuite été polarisée à -0,2 V par rapport à une électrode de référence au calomel, pendant 6 heures. La quantité de courant passée correspond à 1750 Coulomb. L'analyse EDX au Microscope Electronique à Balayage (MEB) révèle un rapport proche Ti/Cl = 82/18. Compte tenu du rapport Ti/Cl 78% du

titane est sous forme de TiO_2 , le reste étant sous forme de " Ti_8O_{12} ".

L'image de MEB représentée sur la figure 9 révèle la structure poreuse du dépôt.

5

Exemple 9

L'activité photocatalytique du dépôt réalisé selon l'exemple 4 est mesurée à l'aide d'un test de dégradation du méthanol en phase gazeuse. Un volume de 6 mL d'air saturé en méthanol à $16,3^\circ\text{C}$, qui correspond à une concentration de 500
10 ppm, est introduit dans le réacteur à l'aide d'une seringue à gaz. L'ensemble est maintenu à l'obscurité pendant 2 à 3 h afin d'atteindre un équilibre, puis soumis à une irradiation UV ($\lambda=360\text{nm}$). On observe une diminution de la concentration de méthanol de 515 ppm à 440 ppm en 6 h ce qui correspond à
15 une vitesse initiale de dégradation de $12,5 \text{ ppm h}^{-1}$.

Les résultats de l'activité photocatalytique du dépôt sont présentés sur la figure 10. Les points barrés d'un trait vertical représentent l'évolution en fonction du temps de la concentration en méthanol (valeur M en unités arbi-
20 traires sur l'axe de gauche) et les points non barrés représente l'évolution en fonction du temps de la concentration en CO_2 (valeur C en unités arbitraires sur l'axe de droite). Les différentes zones indiquées sur la figure correspondent aux paramètres testés. La zone notée "Obs" correspond à la
25 mise en équilibre, les deux zones "UV" correspondent à l'irradiation UV, la zone "UV+ H_2O " correspond à une irradiation UV et une injection de H_2O , la zone "Obs+ H_2O " correspond à une mise en équilibre avec injection de H_2O .

Revendications

1. Procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane caractérisé en ce qu'il consiste à hydrolyser TiOCl_2 soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est maintenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin A_2CO_3 .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que TiOCl_2 est sous forme d'une solution aqueuse $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la concentration en HCl de la solution est d'environ 2 M.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la concentration en $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ est entre 4 M et 5,5 M.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution de $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ est placée à température ambiante au dessus d'un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ dans des quantités respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre de 50 à 60% et laissée en contact pendant environ 5 semaines.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on met en présence à température ambiante une solution $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ et un carbonate alcalin A_2CO_3 dans des quantités respectives telles que le rapport $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0,5$, et on laisse en contact pendant 48 à 72 heures.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0,1$.
7. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux ayant la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, qui correspond à la formule $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, caractérisé en ce qu'il présente une structure monoclinique, des paramètres de la maille monoclinique $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$, $b = 11,718(7) \text{ \AA}$, $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$, $\beta = 111,136(7)^\circ$, et le groupe de symétrie Cc.
8. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est formé de particules monodisperses dans un solvant polaire.

Revendications

1. Procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure de titane caractérisé en ce qu'il consiste à hydrolyser TiOCl_2 soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est main-
5 tenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin A_2CO_3 .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que TiOCl_2 est sous forme d'une solution aqueuse $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en
10 ce que la concentration en HCl de la solution est d'environ 2 M.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la concentration en $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ est entre 4 M et 5,5 M.
- 15 5. Procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que la solution de $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ est placée à température ambiante au dessus d'un mélange $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ dans des quantités respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre de 50 à 60% et laissée en contact pendant environ 5 semaines.
- 20 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on met en présence à température ambiante une solution $\text{TiOCl}_2 \cdot y\text{HCl}$ et un carbonate alcalin A_2CO_3 dans des quantités respectives telles que le rapport $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0,5$, et
~~on laisse en contact pendant 48 à 72 heures.~~
- 25 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que $\text{Ti}/\text{A} = 4 \pm 0,1$.
8. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux ayant la composition massique suivante : Ti 26,91%, Cl 21,36%, H 4,41%, qui correspond à la formule
30 $[\text{Ti}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_8 \cdot \text{HCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, caractérisé en ce qu'il présente une structure monoclinique, des paramètres de la maille monoclinique $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$, $b = 11,718(7) \text{ \AA}$, $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$, $\beta = 111,136(7)^\circ$, et le groupe de symétrie Cc.
9. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de cristaux
35 selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il est formé de particules monodisperses dans un solvant polaire.

Revendications

1. Procédé de préparation d'aquo-oxo chlorure titane caractérisé en ce qu'il consiste à hydrolyser Ti soit dans une atmosphère dont le taux d'humidité est m tenu entre 50 et 60%, soit par un carbonate alcalin A_2CO_3 .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé ce que $TiOCl_2$ est sous forme d'une solution aqu $TiOCl_2 \cdot yHCl$.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé ce que la concentration en HCl de la solution est d'env 2 M.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisée ce que la concentration en $TiOCl_2 \cdot yHCl$ est entre 4 M 5,5 M.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisée ce que la solution de $TiOCl_2 \cdot yHCl$ est placée à températ ambiante au dessus d'un mélange H_2SO_4/H_2O dans des quant respectives telles que l'humidité relative est de l'ordre 50 à 60% et laissée en contact pendant environ 5 semaines.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisée ce que l'on met en présence à température ambiante solution $TiOCl_2 \cdot yHCl$ et un carbonate alcalin A_2CO_3 dans quantités respectives telles que le rapport $Ti/A = 4 \pm 0,5$, on laisse en contact pendant 48 à 72 heures.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé ce que $Ti/A = 4 \pm 0,1$.
8. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de crist ayant la composition massique suivante : Ti 26,91%, 21,36%, H 4,41%, qui correspond à la form $[Ti_8O_{12}(H_2O)_{24}]Cl_8 \cdot HCl \cdot 7H_2O$, caractérisé en ce qu'il prése une structure monoclinique, des paramètres de la mail monoclinique $a = 20,3152(11) \text{ \AA}$, $b = 11,718(7) \text{ \AA}$, $c = 24,2606(16) \text{ \AA}$, $\beta = 111,136(7)^\circ$, et le groupe de symétrie C
9. Aquo-oxo chlorure de titane sous forme de crist selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est fo de particules monodisperses dans un solvant polaire.

9. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites particules ont un diamètre hydrodynamique centré autour de 2,2 nm.

10. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 5 7, caractérisé en ce qu'il est sous forme de film mince sur un substrat.

11. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 10, caractérisé en ce que le substrat est du verre.

12. Elément semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il 10 est constitué par un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 10 ou 11.

12. Procédé de purification de l'air par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 10 ou 11.

15 13. Procédé de purification de l'air par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 10 ou 11.

10. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 9, caractérisé en ce que lesdites particules ont un diamètre hydrodynamique centré autour de 2,2 nm.

11. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 5 8, caractérisé en ce qu'il est sous forme de film mince sur un substrat.

12. Aquo-oxo chlorure de titane selon la revendication 11, caractérisé en ce que le substrat est du verre.

13. Elément semi-conducteur, caractérisé en ce qu'il 10 est constitué par un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 11 ou 12.

14. Procédé de purification de l'air par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 11 ou 12.

15 15. Procédé de purification de d'effluents aqueux par photocatalyse, caractérisé en ce que le catalyseur est un aquo-oxo chlorure de titane selon l'une des revendications 11 ou 12.

Fig. 1

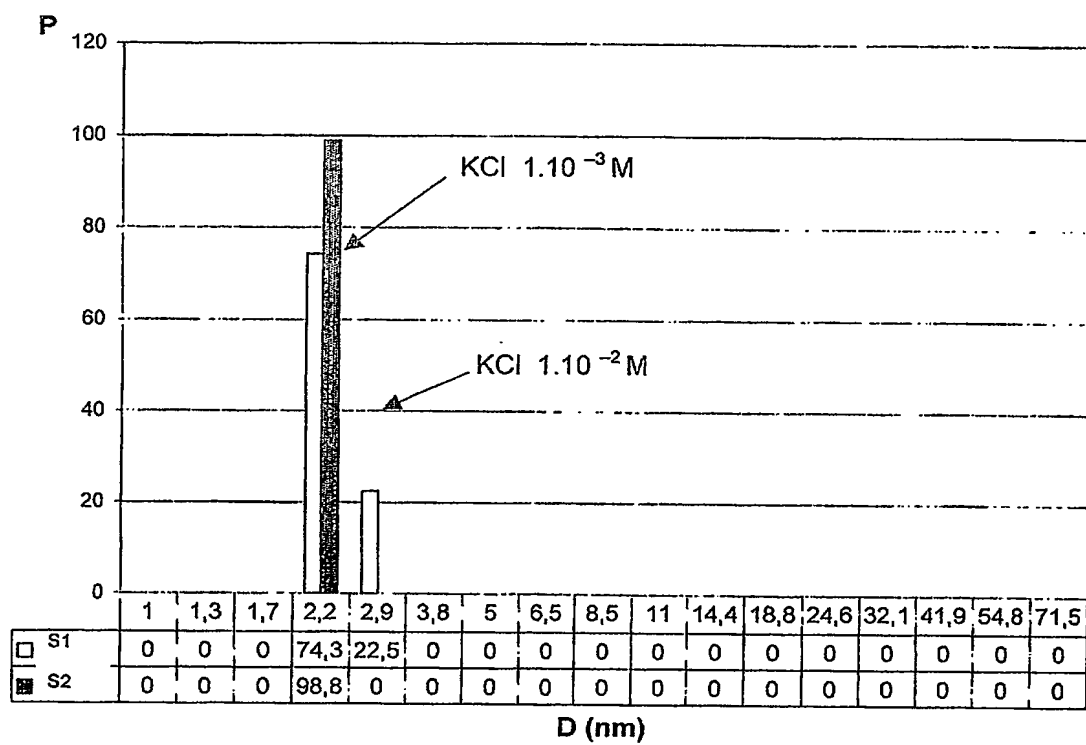


Fig. 2

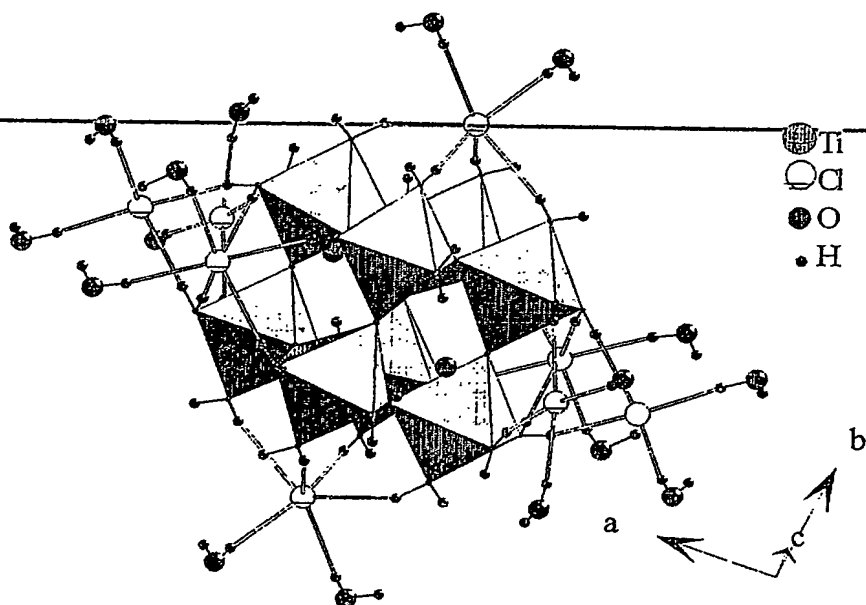


Fig. 3

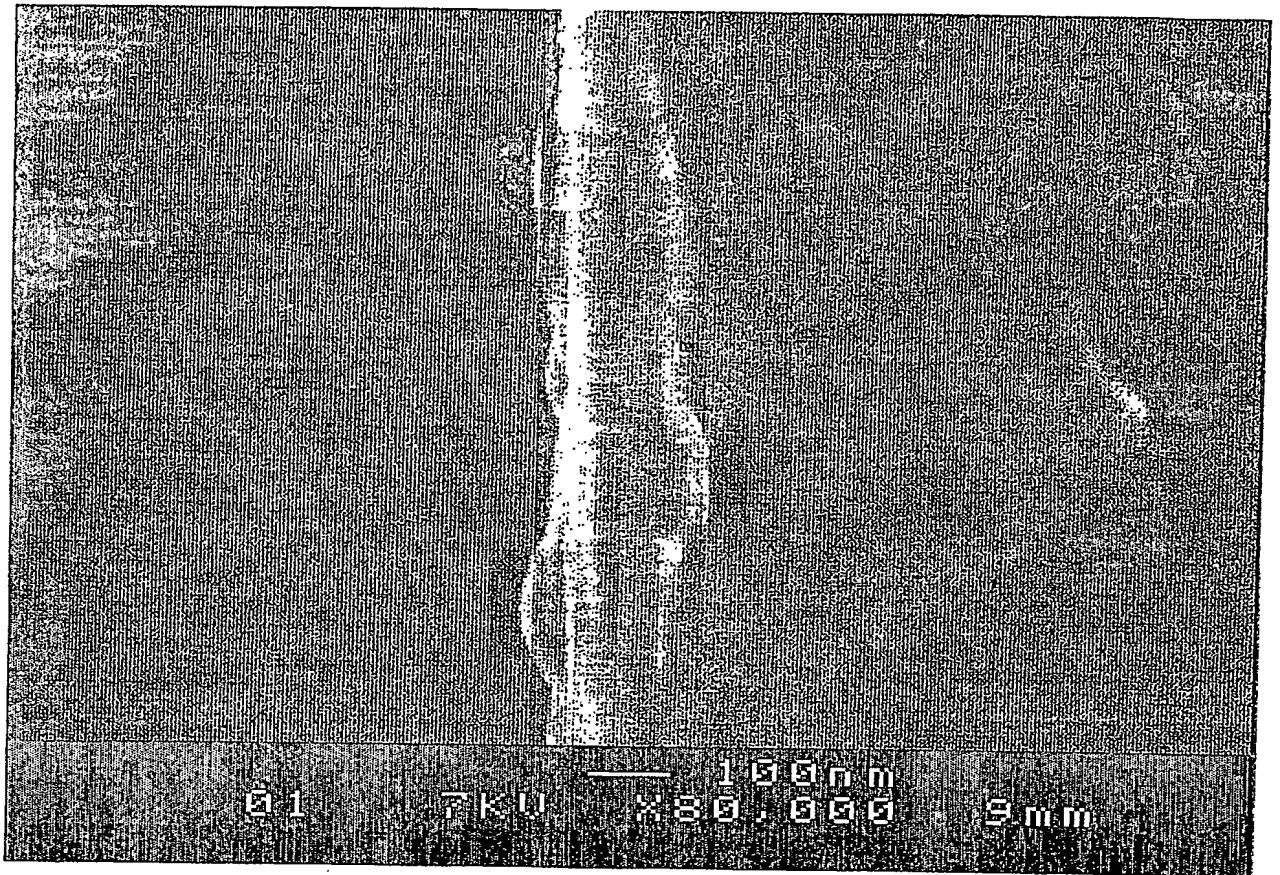


Fig. 4

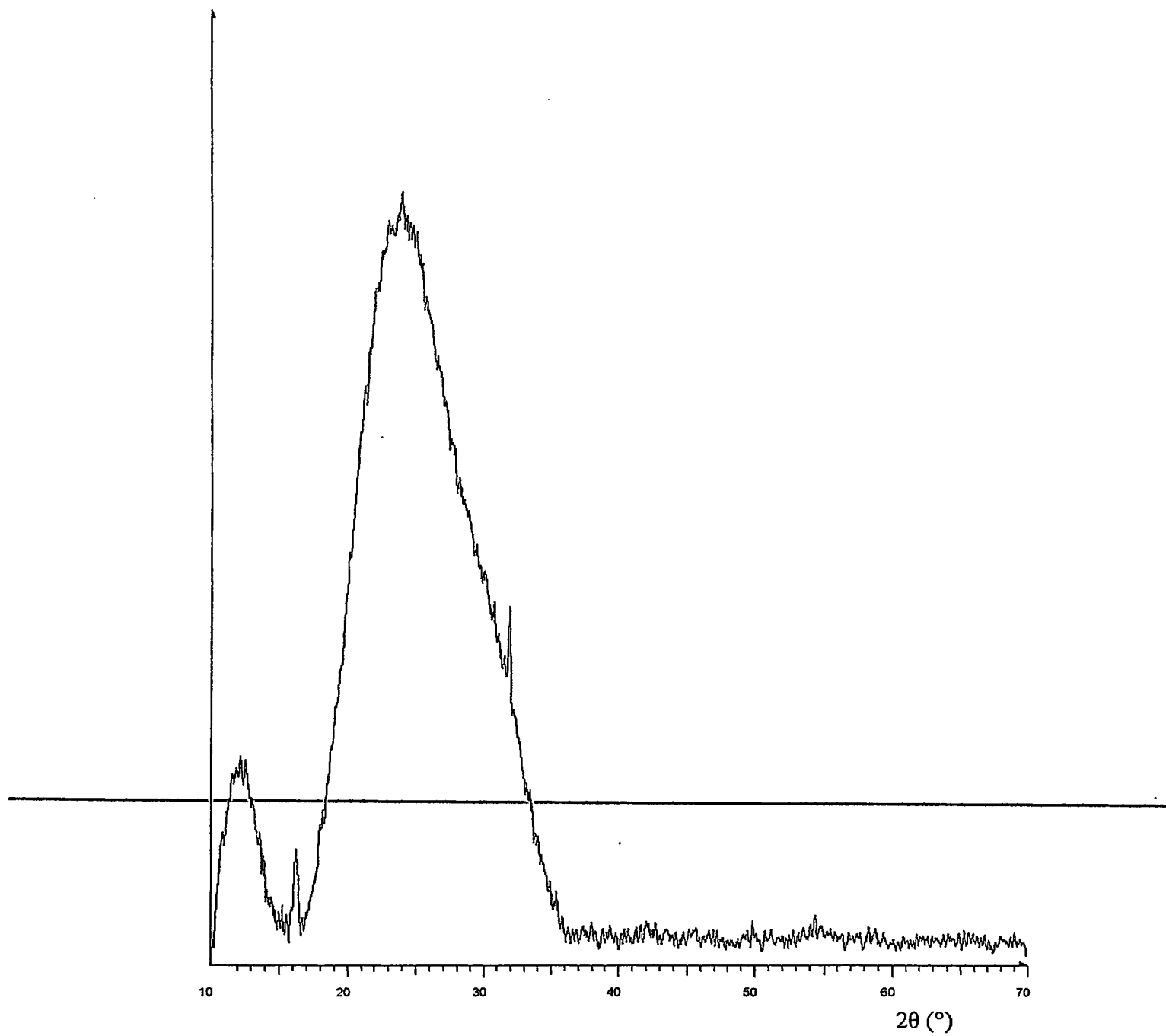


Fig. 5

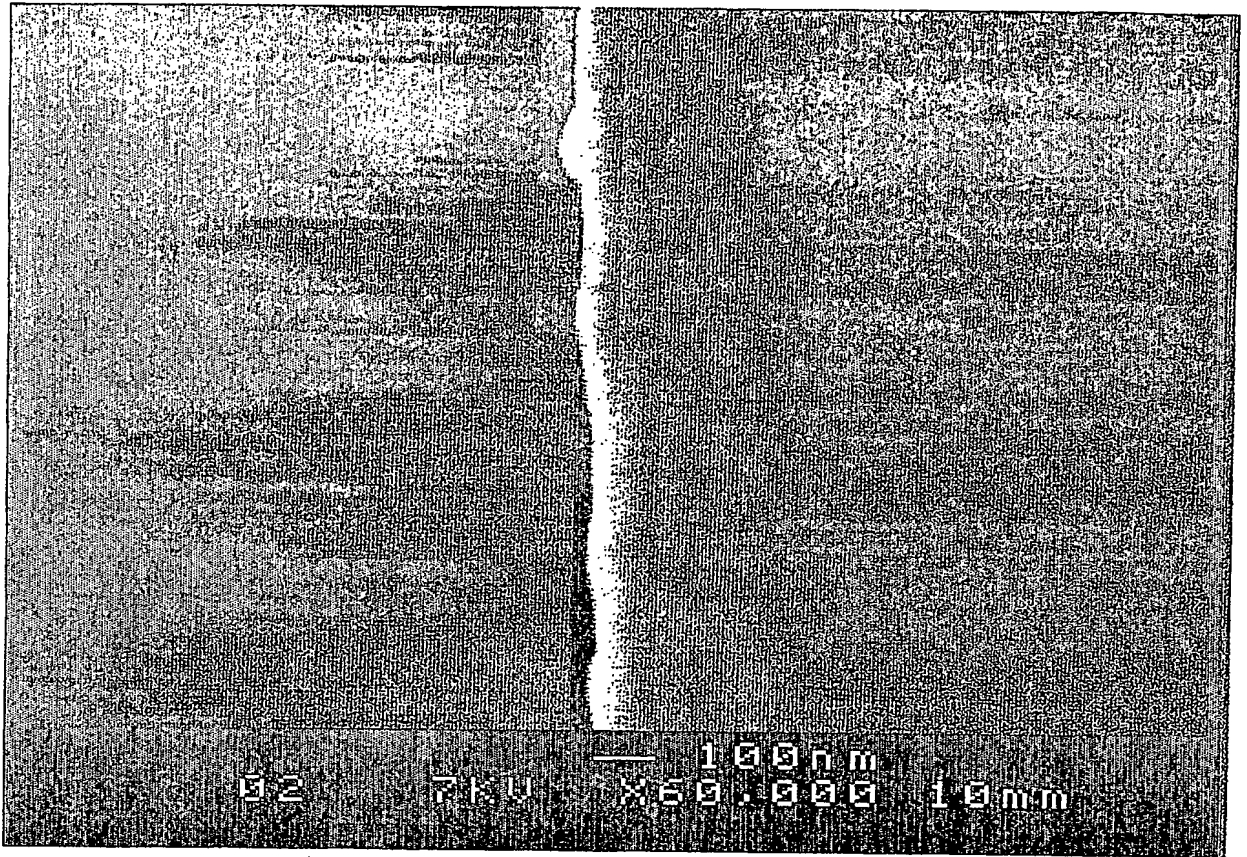


Fig. 6

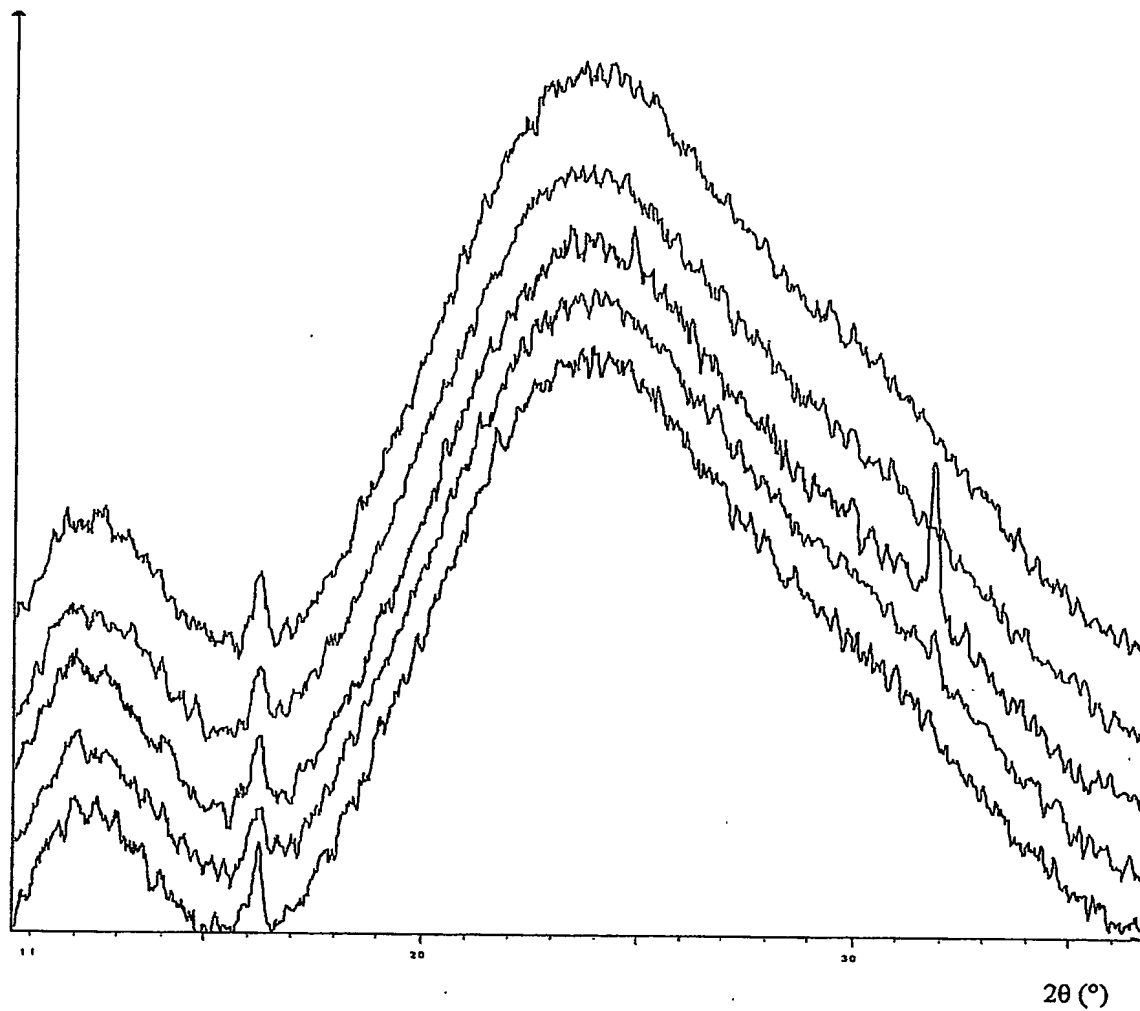


Fig. 7

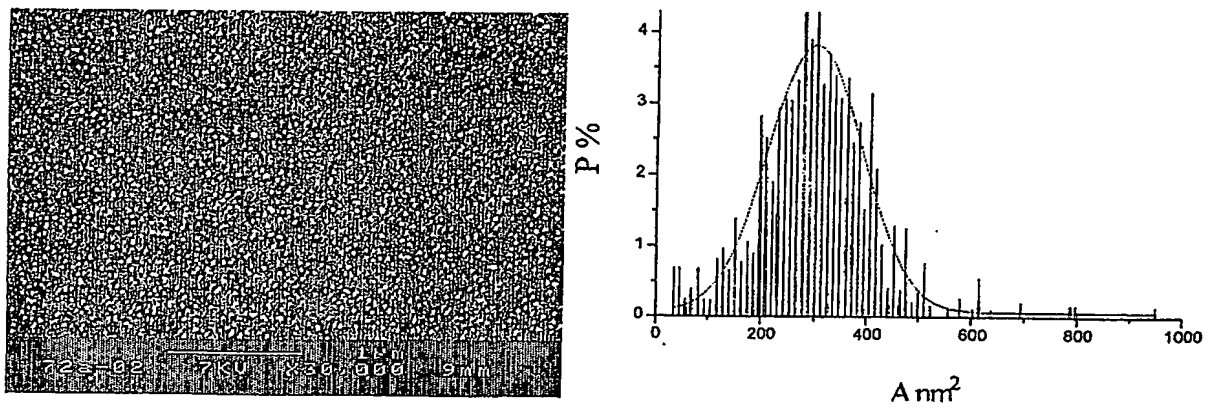


Fig. 8

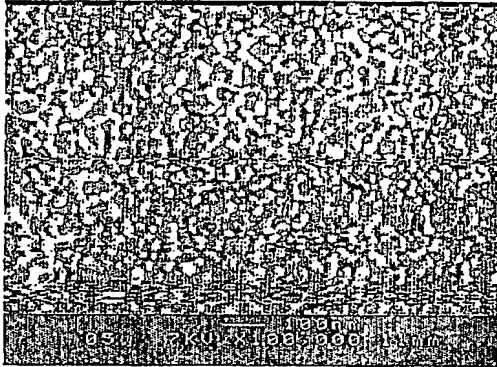


Fig. 9

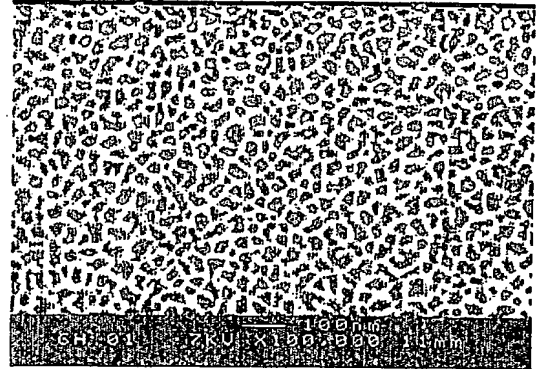
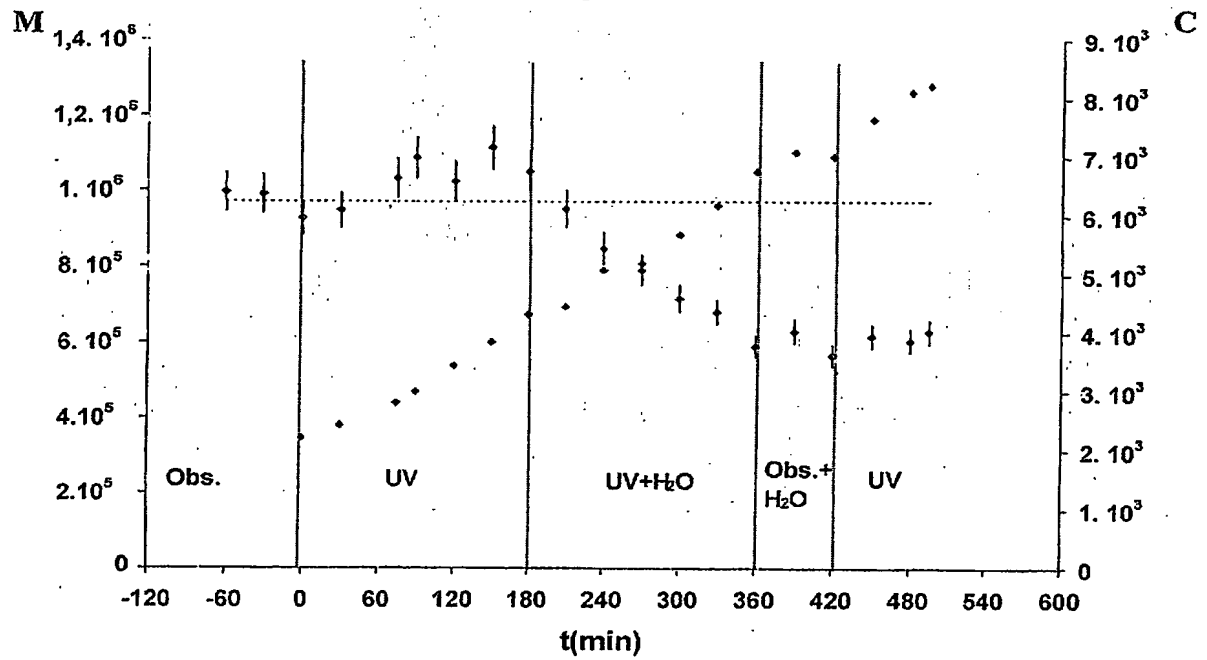


Fig. 10





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0520FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305619	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Aquo-oxo chlorure de titane, procédé pour sa préparation.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange F-75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BROHAN	
Prénoms		Luc	
Adresse	Rue	13, allée des Mûriers Le Petit Porticq	
	Code postal et ville	44240	LA CHAPELLE SUR ERDRE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SUTRISNO	
Prénoms		Hari	
Adresse	Rue	Faculty of Science, University of Yogyakarta Karangmalang	
	Code postal et ville	55281	YOGYAKARTA - Indonésie
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PUZENAT	
Prénoms		Eric	
Adresse	Rue	2, allée de l'Erdre	
	Code postal et ville	44000	NANTES
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232 Le 28/05/2003			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Reçu le 03/05/03

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0520FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0305619	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Aquo-oxo chlorure de titane, procédé pour sa préparation.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange F-75016 PARIS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROUET	
Prénoms		Annabelle	
Adresse	Rue	111, rue Laplace	
	Code postal et ville	85000	LA ROCHE SUR YON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		TERRISSE	
Prénoms		Hélène	
Adresse	Rue	40, rue des Maraîchers	
	Code postal et ville	44300	NANTES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR CPI 92-1232 Le 28/05/2003			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.